

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03151150.3

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1240808C

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03151150.3

[71] 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

[72] 发明人 朱为宏 杜 葩 赵 非 田 禾
潘建峰

审查员 刘 冰

[74] 专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任公
司

代理人 陈淑章

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

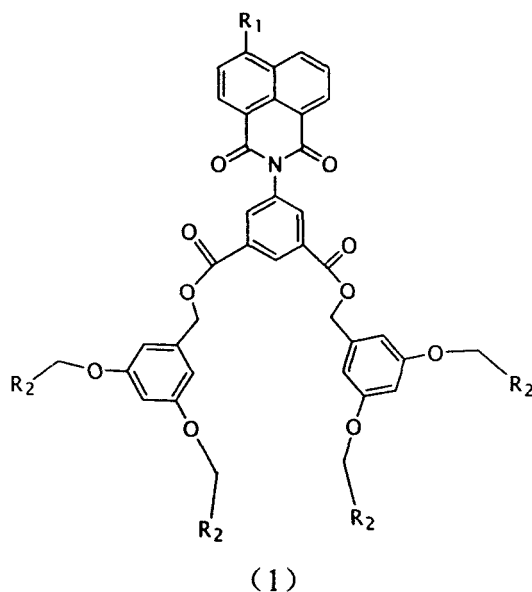
[54] 发明名称

羧基亚胺类树枝状大分子有机电致发光材料

[57] 摘要

本发明涉及羧基亚胺类树枝状大分子有机电致发光材料，其利用树枝化反应，在树枝 (Dendron) 上引入特定的功能单元，将多个具有特定功能团连接起来，形成功能化树枝状周边分子团簇，然后将它们分别与核心色素羧基亚胺连接，合成新型周边树枝状功能化的有机发光材料。该类材料含有 1, 8 - 羧基亚胺和载流子 (咔唑或噻二唑) 功能团，该类化合物可保证载流子的注入、复合到激子的产生都发生在分子内，简化器件的制作工艺。此外，本发明所述的有机电致发光材料其发光效率和抗结晶性均优于现有的有机小分子和聚合物的发光材料。

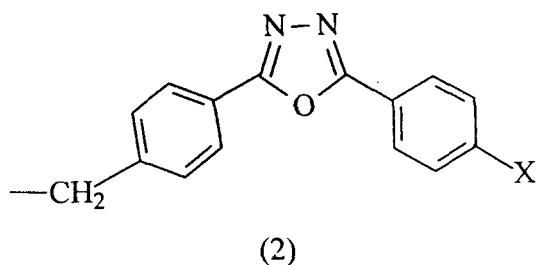
1、一种萘酰亚胺类树枝状大分子有机电致发光材料，其特征在于，所说的发光材料为含载流子传输功能团的树枝状大分子化合物，其结构如下式（1）所示：



(1) 式中：

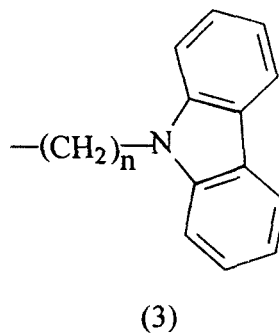
R_1 为氨基、烷代氨基或烷氧基； R_2 为取代噁二唑基或 9-烷基咔唑基；

其中：所说的取代噁二唑基的结构如式（2）



(2)式中：X 为 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基或芳基，

所说的 9-烷基咔唑基的结构如式（3）



(3) 式中： $n = 1 \sim 6$ 。

-
- 2、如权利要求 1 所述的有机电致发光材料，其特征在于，其中 R_1 为二甲氨基、二乙氨基、哌啶基、哌嗪基、吗啡啉基、甲氧基或乙氧基。
 - 3、如权利要求 2 所述的有机电致发光材料，其特征在于，其中 X 为叔丁基或苯基。
 - 4、如权利要求 2 所述的有机电致发光材料，其特征在于，其中 $n = 4$ 。

萘酰亚胺类树枝状大分子有机电致发光材料

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光材料，特别涉及萘酰亚胺类树枝状大分子有机电致发光材料。

背景技术

有机电致发光显示是近年新出现的一种显示技术，其中，有机薄膜 EL 器件具有自主发光、低电压驱动及发光的可调性等优点，因此，有机电致发光显示技术具有广阔的应用前景。

采用性能良好的有机电致发光材料是实现有机电致发光显示的重要基础。目前，已有的有机电致发光材料主要分为有机小分子型和聚合物型两种，而这两种有机电致发光材料的发光效率均较低，如早期用蒽单晶体，在 EL 的研究已经达到 5% 的发光效率（光子对注入电荷比）。Friend 所制造的 PPV-腈基取代的 PPV 双层发光器件，其发光效率仅为 4%。他们所制造的聚双甲氧基苯乙烯单层活性发光层也得到相同的发光效率。此外，这两种有机电致发光材料的薄膜经过长时间的“老化”后，常出现再结晶的现象，而这种现象被认为是制约有机光电材料应用的主要原因。寻找一种具有较高发光效率及优良的抗结晶性的有机电致发光材料成为本发明的目的。

发明内容

本发明目的在于，提供一种具有较高发光效率及优良的抗结晶性的有机电致发光材料。

本发明的构思是这样的：

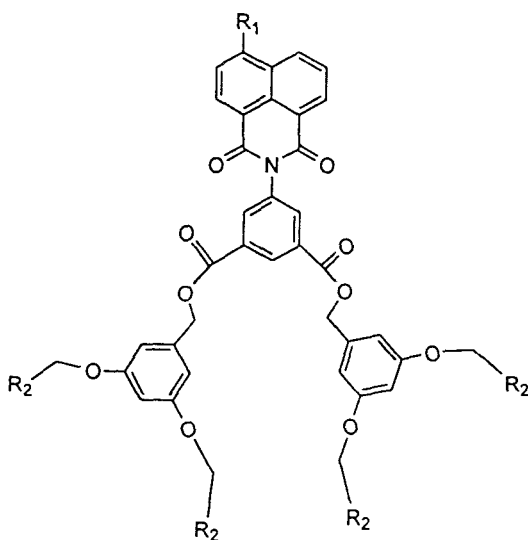
树枝（Dendron）分子是由共轭发光核、共轭树枝及表面基团组成。共轭发光核控制发射光的颜色，周边基团决定物理特性，而树枝允许电子传输到核上。它优于有机小分子和聚合物的有机电致发光材料的主要因为：（1）树枝结构提供了一种控制分子之间的相互作用的方法：在一个高代的树枝分子中仅仅是表面基团或外部树枝相互接触，这能避免某些小分子和聚合物易发生的凝聚现象。（2）在树枝大分子中，周围发色团以较高的效率用独立于树枝结构的机理将能量传递

到中心核发色团树枝分子的周边发色团与中心核发色团是非共轭的连接,整个分子的吸收光谱是它们各自光谱的叠加,形成非常宽的吸收光谱,当体系中存在有效的分子内能量传递时,如此宽的光谱吸收仅仅导致中心核发色团很窄的荧光发射,这种光采集、光放大效应好的程度可想而知。同时,从空间利用率来讲,树枝分子能量聚集的横截面面积远远大于其它类型的分子,因为是多维多点所吸收的光子能量被树枝分子集中到单一点上。从而提高发光量子效率。

发明人在大量研究的基础上,基于 1,8-萘酰亚胺是一种高性能的电子传输型的发光材料(其电子亲合势约为 3.1eV, K. Utsugi, S. Takano, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**(12),3610),创新地利用树枝化反应,在树枝(Dendron)上引入特定的功能单元,合成新型结构稳定、具有较好溶解度树枝状功能化的有机电致发光材料,将多个具有特定功能团连接起来,形成功能化树枝状周边分子团簇,然后将它们分别与核心色素萘酰亚胺连接,合成新型三维的周边树枝状功能化的有机电致发光材料。该类材料含有 1, 8-萘酰亚胺和载流子(咔唑或噻二唑)功能团。该类化合物可保证载流子的注入、复合到激子的产生都发生在分子内,简化器件的制作工艺,并研究了这类化合物的荧光特性,即周边功能团吸收的能量能以较高的效率传递给核心色素萘酰亚胺,具有特殊的光采集、光放大效应。

技术方案

本发明所说的有机电致发光材料为含载流子传输功能团的树枝状大分子化合物,其结构如下式(1)所示:



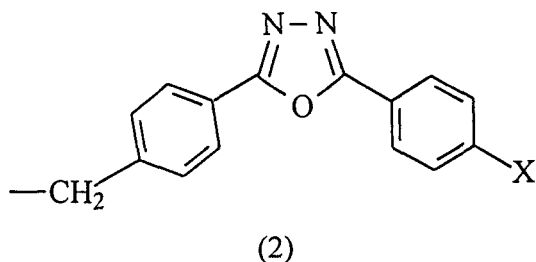
(1)

式中：

R_1 为氨基、烷代氨基或烷氧基，优选的 R_1 为二甲氨基、二乙氨基、哌啶基、哌嗪基、吗啡啉基、甲氧基或乙氧基；

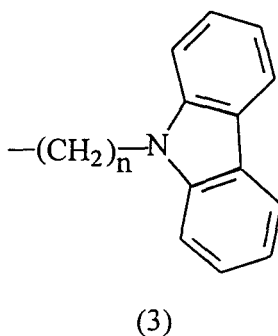
R_2 为取代噁二唑基或 9-烷基咔唑基；

其中：所说的取代噁二唑基的结构如式 (2)



式中：X 为 H、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 的烷基或芳基，优选叔丁基或苯基。

所说的 9-烷基咔唑基的结构如式 (3)

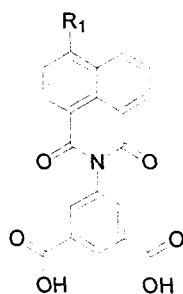


式中：n = 1~6，优选 n=4。

制备本发明所说的有机电致发光材料的方法包括如下步骤：

(1) 4- R_1 -1, 8-萘酰亚胺的合成

4- R_1 -1, 8-萘酰亚胺为具有以下结构通式的化合物：



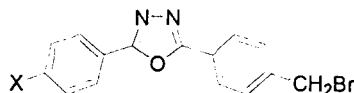
以 4-溴-1, 8-萘酐为原料（其合成采用现有技术，在此不再赘述），当 R_1 为氨基、烷代氨基时的合成方法：4-溴-1, 8-萘酐经与氨仲胺在有机溶剂（如乙二醇单甲醚或 DMF）反应，以五水合硫酸铜或氯化亚铜为催化剂，回流反应 2-8 小时，倒入冰水中析出固体，过滤收集 4- R_1 -1, 8-萘酐；

当 R_1 为烷氧基时的合成方法：4-溴-1, 8-萘酐、氢氧化钾及少量二氧六环在醇溶液中反应，回流 2-8 小时，冷却，有固体析出，过滤收集 4- R_1 -1, 8-萘酐；

以 4- R_1 -1,8-萘酐、5-氨基-1, 3-苯二甲酸为原料，以干燥的 DMF 为溶剂，在氮气保护下，加热到 100°C，搅拌 2-24 小时后，倒入冰水中析出固体，过滤收集 4- R_1 -1, 8-萘酐亚胺。

（2）取代的噁二唑树枝单元的合成

所说取代的噁二唑树枝单元（2-（4'-X）苯基，5-（4'-溴甲基）苯基-[1, 3, 4]-噁二唑）为具有以下结构通式的化合物：

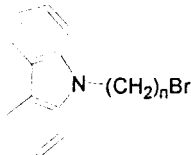


其中，X 为 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基或芳基

以 2-（4'-X）苯基，5-（4'-甲基）苯基-[1, 3, 4]-噁二唑（该化合物为已知物，其制备可参见现有文献）为原料，经 NBS 溴化即在过氧化苯甲酰胺和四氯化碳中回流 4-10 小时，冷却过滤后得 2-（4'-X）苯基，5-（4'-溴甲基）苯基-[1, 3, 4]-噁二唑。

（3）取代的咪唑树枝单元的合成

所说取代咪唑树枝单元为 9-溴代烷基咪唑，其结构式如下所示



式中 $n = 1 \sim 6$

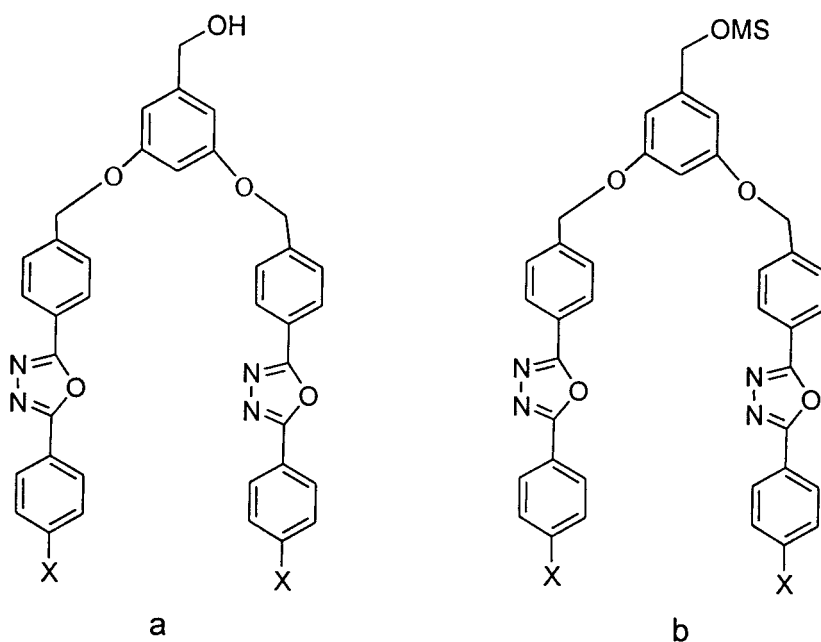
将咪唑、氢氧化钾和有机溶剂 DMF 于常温搅拌 1 小时后加到二溴烷烃中去，在常温搅拌 10-12 小时，倒入水中，有固体析出，过滤，收集 9-溴代烷基咪唑。

（4）取代的噁二唑的树枝化反应

以 2-（4'-X）苯基，5-（4'-溴甲基）苯基-[1, 3, 4]-噁二唑、3,5-二羟基苯醇、碳酸钾和无水丙酮为原料，18-冠-6 为催化剂，在氮气保护下，回流 24~56

小时。冷却至室温，旋去大部分丙酮，倒入水中，二氯甲烷萃取，弃去水层，有机相用无水 MgSO_4 干燥，旋干，得到化合物(a)；

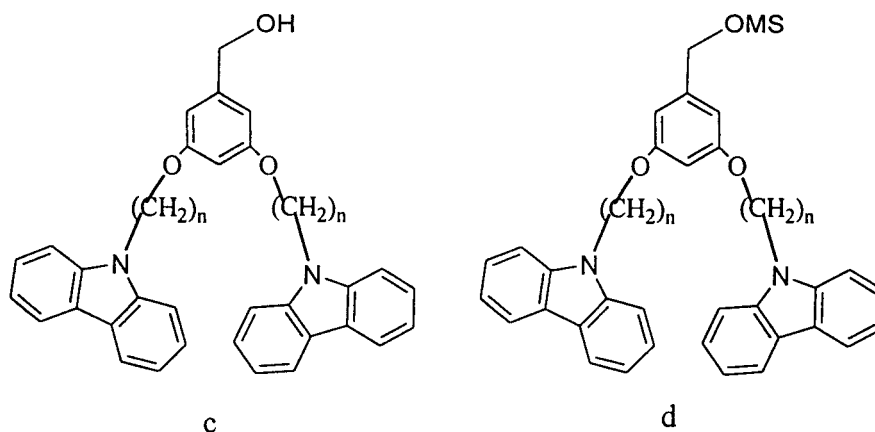
以化合物(a)、甲磺酰氯、三乙胺和无水二氯甲烷为原料，常温搅拌 10-24 小时。倒入水中，二氯甲烷萃取，弃去水层。有机相用无水 MgSO_4 干燥，旋干，得到化合物(a)的甲磺酸酯化合物 (b)。



(5) 取代咪唑的树枝化反应

以 9-溴代烷基咪唑、3,5-二羟基苄醇、碳酸钾和无水丙酮为原料，18-冠-6 为催化剂，在氩气保护下，回流 4~56 小时。冷却至室温，旋去大部分丙酮，倒入水中，二氯甲烷萃取，弃去水层。有机相用无水 MgSO_4 干燥，旋干，得到化合物(c)。

以化合物(c)、甲磺酰氯、三乙胺和无水二氯甲烷为原料，常温搅拌 2-24 小时，倒入水中。二氯甲烷萃取，弃去水层。有机相用无水 MgSO_4 干燥，旋干，得到化合物(c)的甲磺酸酯化合物(d)。



式中 $n = 1 \sim 6$

(6) 含载流子传输功能团的树枝状大分子的合成

以 4-R₁-1, 8-萘酰亚胺（化合物 NP）、化合物（b）或化合物（d）、碳酸钾和干燥的 DMF 为原料，加热到 100 °C，搅拌 10~24 小时后，将反应液倒入水中，有浅黄色固体析出，过滤，用水洗、干燥后得目标产物。

本发明所述的有机电致发光材料即含载流子传输功能团的树枝状大分子化合物可以用于制备电致发光器件。电致发光器件的发光层采用常规的成膜方法（如以旋涂甩胶法或真空蒸镀的方法）将本发明提出的载流子传输功能团的树枝状大分子成膜。本发明所述的发光材料应用于电致发光器件时，最大发光波长为 518 nm，呈黄绿光，是 1,8-萘酰亚胺功能团的特征发光，在驱动电压 15 V 下最大光亮度为 1800 cd/m²。本发明所述的有机电致发光材料其发光效率和抗结晶性均优于现有的有机小分子和聚合物的发光材料。

附图说明

图 1 为荧光光谱（激发波长为 330 nm）

其中：a—化合物 3 与化合物 NP3 的甲酯的混合物；

b—化合物 NPCZ3。

化合物 3 与化合物 NP3 的甲酯的摩尔比为 2: 1，浓度与化合物 NPCZ3 相同。

图 2 为荧光光谱（激发波长为 345 nm）

其中：a—化合物 3 与化合物 NP3 的甲酯的混合物；

b—化合物 NPCZ3。

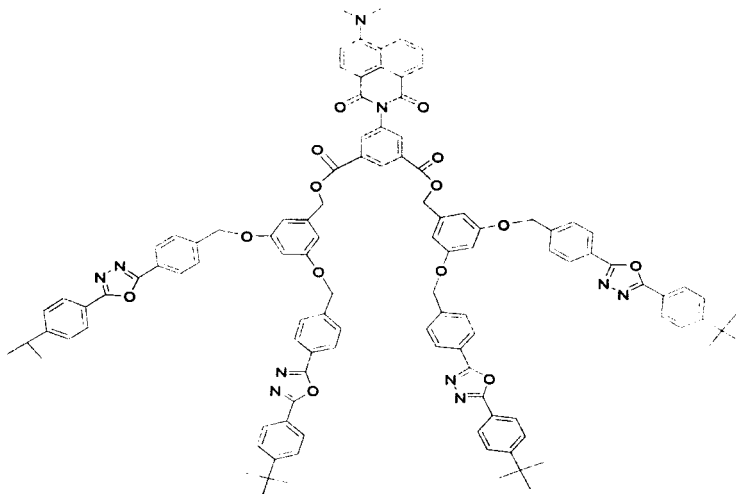
化合物 3 与化合物 NP3 的甲酯的摩尔比为 2: 1，浓度与化合物 NPCZ3 相同。

具体实施方式

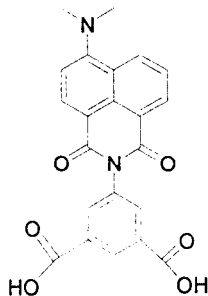
下面通过实例对本发明作进一步阐明，其目的是为更好理解本发明内容。因此，所举之例并不限制本发明的保护范围。

实施例 1

载流子传输功能团的树枝状大分子（化合物 NPOXZ1）的合成



(1) 取代的 1,8-萘酰亚胺（化合物 NP1）的合成：



在 50 ml 单口瓶中加入 4-N,N'-二甲基-1,8-萘酐(1.0 g, 4.15 mmol)和 5-氨基-异钛酸(1.5 g, 8.2 mmol)干燥的 DMF(20 ml)，氮气保护加热到 100 °C，搅拌 24 小时后，停止加热，冷却到常温。将反应液倒入 100 ml 水中，有大量橙黄色固体析出，过滤，用大量水洗，干燥，然后用二氯甲烷重结晶得 0.9 g 橙红色固体（化合物 NP1），产率为 54 %，m. p. > 250 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 3.1 (s, 6H, N(CH₃)₂), 7.25(d, 1 H, naphthene-H, J = 8.3 Hz), 7.8 (t, 1 H, naphthene-H, J = 7.9 Hz), 8.2(s, Ph-H, 2 H), 8.37(d, 1 H, naphthene-H, J = 8.2 Hz), 8.45(d, 1 H, naphthene-H, J = 7.2 Hz), 8.52(s, 1 H, Ph-H), 8.57(d, 1 H, naphthene-H, J = 8.5 Hz)。

(2) 2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4'-溴甲基苯基)-[1,3,4]-噁二唑（化合物 1）的树枝化反应：

在 100 ml 三口瓶中, 加入 2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4'-溴甲基苯基)-[1, 3, 4]噁二唑 (5.6 g, 15.62 mmol)、3,5-二羟基苄醇 (1.0 g, 7.1 mmol)、碳酸钾 (3.4 g, 60.0 mmol)、18-冠-6 (0.38 g, 1.42 mmol) 和无水丙酮 (50 ml), 在氩气保护下回流 56 小时。冷却至室温, 旋去大部分丙酮, 倒入水中, 二氯甲烷萃取, 弃去水层。有机相用无水 MgSO_4 干燥, 旋干。以二氯甲烷为展开剂进行柱层析提纯, 得到 4.2 g 化合物 1 (产率为 82.4 %), m.p. 199-200 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.3 (s, 18 H, $-\text{CH}_3$), 4.7 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 5.2 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 6.5 (s, 1 H, Ph-H), 6.7 (s, 2 H, Ph-H), 7.5 (d, 4 H, J = 8.1 Hz), 7.55 (d, 4 H, J = 7.8 Hz), 8.05 (d, 4 H, J = 8.0 Hz), 8.15 (d, 4 H, J = 7.8 Hz)。

(3) 化合物 1 的甲磺酰化反应:

在 50 ml 单口瓶中, 将化合物 1 (1.0 g, 1.39 mmol) 溶于无水二氯甲烷 (20 ml) 中, 滴加甲磺酰氯 (0.158 g, 1.39 mmol) 和 0.14g (1.39 mmol) 三乙胺, 常温搅拌 24 小时。倒入水中, 二氯甲烷萃取, 弃去水层, 有机相用无水 MgSO_4 干燥, 旋干, 得到 1.06 g 白色固体 (化合物 2), 产率为 95.5 %, m.p. >250 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.3 (s, 18 H, $-\text{CH}_3$), 4.7 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 5.2 (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 6.5 (s, 1 H, Ph-H), 6.7 (s, 2 H, Ph-H), 7.5 (d, 4 H, J = 8.4 Hz), 7.55 (d, 4 H, J = 7.6 Hz), 8.05(d, 4 H, J = 8.0 Hz), 8.15 (d, 4 H, J = 8.3 Hz)。

(4) 化合物 NPOXZ1 的制备:

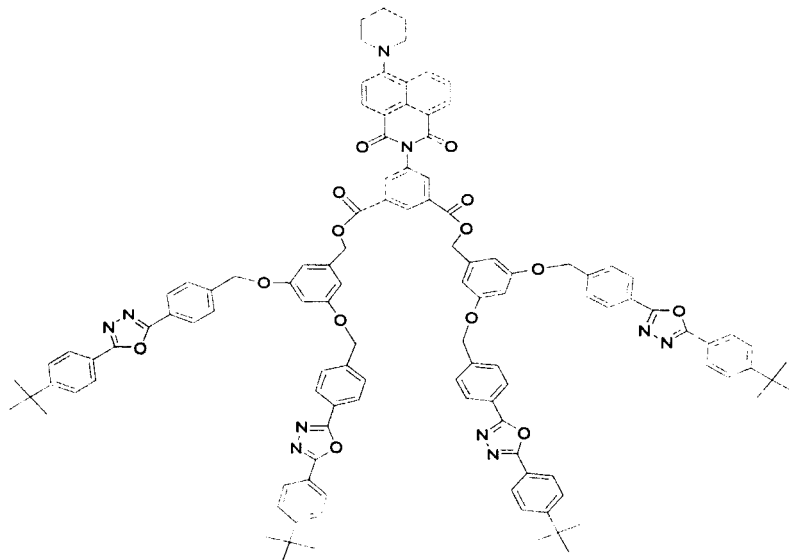
在 50 ml 单口瓶中加入化合物 NP1 (0.1 g, 0.248 mmol)、化合物 2 (0.41 g, 0.52 mmol)、碳酸钾 (0.1 g, 0.72 mmol) 和干燥的 DMF (10 ml), 加热到 100 °C, 搅拌 24 小时后, 停止加热, 冷却到常温。将反应液倒入 40 ml 水中, 有浅黄色固体析出, 过滤, 用大量水洗, 干燥, 然后用丙酮重结晶得 0.073 g 浅黄色目标产物 (化合物 NPOXZ1), 产率为 16.3 %, m. p. > 250 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 3.1 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.1 (s, 8 H, $\text{PhO-CH}_2\text{-Ph}$), 5.4 (s, 4 H, $\text{PhO-CH}_2\text{-Ph}$), 6.5(s, 2 H, $\text{PhO-CH}_2\text{-Ph}$), 6.7(s, 4 H, $\text{PhO-CH}_2\text{-Ph}$), 7.15 (d, 1 H, naphthene-H, J = 8.3 Hz), 7.5 (d, 8 H, Ph-H(oxz), J = 8.3 Hz), 7.6 (d, 8 H, Ph-H (oxz), J = 8.0 Hz), 7.7 (t, 1 H, naphthene-H, J = 7.9 Hz), 8.05(d, 8 H, Ph-H(oxz), J = 8.2 Hz), 8.13(d, 8 H, Ph-H(oxz), J = 8.1 Hz), 8.25(s, 2 H, Ph-H), 8.44(d, 1 H, naphthene-H, J = 8.2 Hz), 8.48(d, 1 H, naphthene-H, J = 8.2 Hz),

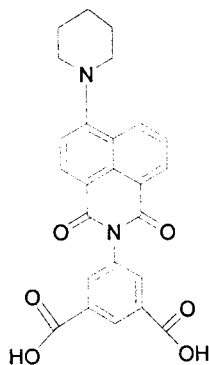
8.6(d, 1 H, naphthene-H, $J = 7.1$ Hz), 8.9(s, 1 H, Ph-H)。

实施例 2

载流子传输功能团的树枝状大分子（化合物 NPOXZ2）的合成。



(1) 取代的 1, 8-萘酰亚胺（化合物 NP2）的合成



在 50 ml 单口瓶中加入 4-哌啶基-1,8-萘 (1.0 g, 3.56 mmol)、5-氨基-异钛酸(1.29 g, 7.12 mmol) 和干燥的 DMF (20 ml), 反应及处理方法同化合物 NP1, 得到 0.88 g 黄色固体 (化合物 NP2), 产率为 56.1 %, m. p. > 250 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 1.65 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 1.85 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.2 (t, 4 H, N- CH_2), 7.25 (d, 1 H, naphthene-H, $J = 8.2$ Hz), 7.8 (t, 1 H, naphthene-H, $J = 7.9$ Hz), 8.2 (s, Ph-H, 2 H), 8.37 (d, 1H, naphthene-H, $J = 8.2$ Hz), 8.45 (d, 1H, naphthene-H, $J = 7.1$ Hz), 8.47 (s, 1H, Ph-H), 8.53 (d, 1H, naphthene-H, $J = 8.1$ Hz)。

(2) 载流子传输功能团的树枝状大分子（化合物 NPOXZ2）的合成:

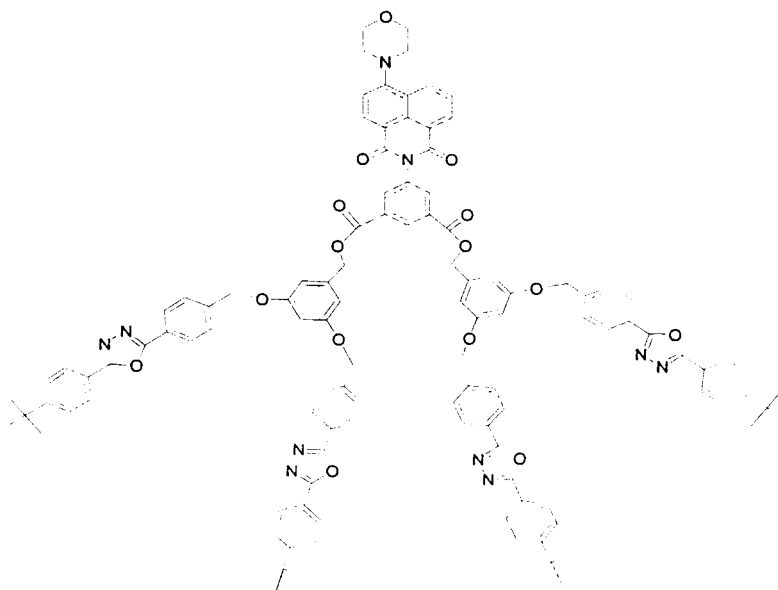
在 50 ml 单口瓶中加入化合物 NP2 (0.1 g, 0.225 mmol), 由实例 1 中步骤 (3) 所得的化合物 2 (0.38 g, 0.473 mmol), 碳酸钾 (0.1 g, 0.72 mmol) 和干燥的 DMF

(10 ml), 加热到 100°C, 搅拌 24 小时后, 停止加热, 冷却到常温。将反应液倒入 40 毫升水中, 有浅黄色固体析出, 过滤, 用大量水洗, 干燥, 然后用丙酮重结晶得 0.103 g 浅黄色固体 (化合物 NPOXZ2), 产率为 24.8%。m.p. >250°C。

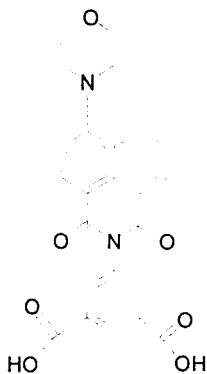
¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ=1.4(s, 36 H, -CH₃), 1.65(m, 2 H, -CH₂-), 1.85(m, 4 H, -CH₂-), 3.2(t, 4 H, N-CH₂), 5.1(s, 8 H, PhO-CH₂-Ph), 5.4(s, 4 H, PhO-CH₂-Ph), 6.5(s, 2 H, PhO-CH₂-Ph), 6.7(s, 4 H, PhO-CH₂-Ph), 7.25(d, 1 H, naphthene-H, *J* = 8.2 Hz), 7.55(d, 8 H, Ph-H(oxz), *J* = 8.0 Hz), 7.6(d, 8 H, Ph-H(oxz), *J* = 7.8 Hz), 7.7(t, 1 H, naphthene-H, *J* = 7.9 Hz), 8.05(d, 8 H, Ph-H(oxz), *J* = 8.0 Hz), 8.13(d, 8 H, Ph-H(oxz), *J* = 7.8 Hz) 8.25(s, 2 H, Ph-H), 8.44(d, 1 H, naphthene-H, *J* = 8.5 Hz), 8.48(d, 1 H, naphthene-H, *J* = 8.0 Hz), 8.6(d, 1 H, naphthene-H, *J* = 7.2 Hz), 8.9(s, 1 H, Ph-H)。

实施例 3

载流子传输功能团的树枝状大分子化合物 (NPOXZ3) 的合成:



(1) 取代的 1, 8-萘酰亚胺 (NP3) 的合成:



在 50 ml 单口瓶中加入 4-吗啡啉基-1,8-萘酐 (1.0 g, 3.53 mmol) 和 5-氨基-异钛酸 (1.27 g, 7.06 mmol) 和干燥的 DMF (20 ml), 反应及处理方法同化合物 NP1 的制备, 得到 0.83 g 黄色固体 (化合物 NP3), 产率为 52.7 %。m.p. >250 °C。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 3.2 (t, 4 H, N-CH₂), 4.0 (t, 4 H, O-CH₂-), 7.4 (d, 1 H, naphthene-H, J = 8.2 Hz), 7.85 (t, 1 H, naphthene-H, J = 7.9 Hz), 8.2 (s, Ph-H, 2 H), 8.42 (d, 1 H, naphthene-H, J = 8.1 Hz), 8.47 (d, 1H, naphthene-H, J = 7.2 Hz), 8.52 (s, 1H, Ph-H), 8.55 (d, 1H, naphthene-H, J = 8.4 Hz)。

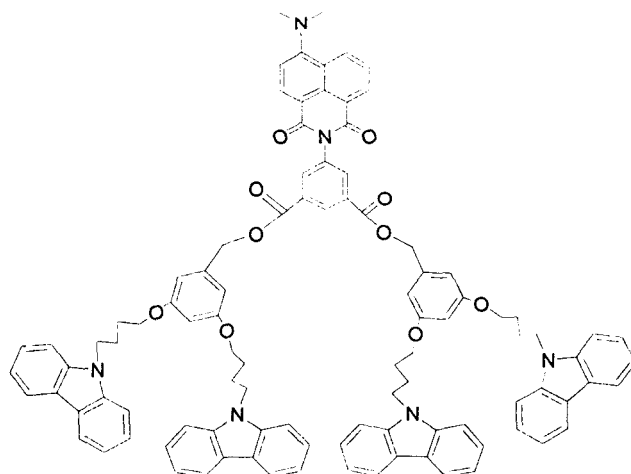
(2) 化合物 NPOXZ3 的合成:

在 50 ml 单口瓶中加入化合物 NP3 (0.1g, 0.224 mmol), 由实例 1 中步骤 (3) 所得的化合物 2 (0.38 g, 0.473 mmol), 碳酸钾 (0.1 g, 0.72 mmol) 和干燥的 DMF (10ml), 加热到 100°C, 搅拌 24 小时后, 停止加热, 冷却到常温。将反应液倒入 40 毫升水中, 有浅黄色固体析出, 过滤, 用大量水洗, 干燥, 然后用丙酮重结晶得 0.086 g 浅黄色固体, 化合物 (NPOXZ3), 产率为 20.7%。m.p. >250 °C。

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ = 1.4 (s, 36 H, -CH₃), 3.3 (t, 4 H, N-CH₂-), 4.0 (t, 4 H, O-CH₂-), 5.1 (s, 8 H, PhO-CH₂-Ph), 5.4 (s, 4 H, PhO-CH₂-Ph), 6.5 (s, 2 H, PhO-CH₂-Ph), 6.7 (s, 4 H, PhO-CH₂-Ph), 7.25 (d, 1 H, naphthene-H, J = 8.1 Hz), 7.55 (d, 8 H, Ph-H(oxz), J = 8.0 Hz), 7.6 (d, 8 H, Ph-H(oxz), J = 7.8 Hz), 7.7 (t, 1 H, naphthene-H, J = 7.6 Hz), 8.05 (d, 8 H, Ph-H(oxz), J = 7.9 Hz), 8.13 (d, 8 H, Ph-H(oxz), J = 7.7 Hz), 8.25 (s, 2 H, Ph-H), 8.44 (d, 1 H, naphthene-H, J = 8.3 Hz), 8.48 (d, 1 H, naphthene-H, J = 7.8 Hz), 8.6 (d, 1 H, naphthene-H, J = 6.9 Hz), 8.9 (s, 1 H, Ph-H)。

实施例 4

载流子传输功能团的树枝状大分子 (化合物 NPCZ1) 的合成



(1) 咪唑的树枝化反应:

在 100 ml 三口瓶中加入 9-(4'-溴丁基) 咪唑 (5.0 g, 15.62 mmol)、3,5-二羟基苄醇 (1.0 g, 7.1 mmol)、碳酸钾 (3.4 g, 60 mmol)、18-冠-6 (0.38 g, 1.42 mmol) 和无水丙酮 (50 ml), 在氩气保护下回流 56 小时。冷却至室温, 旋去大部分丙酮, 倒入水中, 二氯甲烷萃取, 弃去水层。有机相用无水 MgSO_4 干燥, 旋干。以二氯甲烷为展开剂进行柱层析提纯化合物 3, 产率为 82.8 %, $\text{m.p.} > 250\text{ }^\circ\text{C}$ 。
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1.8$ (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 2.1 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.85 (t, 4 H, $\text{N}-\text{CH}_2-$, $J = 6.1$ Hz), 4.37 (t, 4 H, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $J = 7.1$ Hz), 4.7 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 6.25 (s, 1 H, Ph-H), 6.5 (s, 1 H, Ph-H), 7.2 (t×d, 4 H, Ph-H(cz), $J = 6.8$ Hz, $J = 1$ Hz), 7.4 (d, 4 H, Ph-H(cz), $J = 8.0$ Hz), 7.48 (t×d, 4 H, Ph-H(cz), $J = 7.9$ Hz, $J = 1$ Hz), 8.2 (d, 4 H, Ph-H(cz), $J = 7.8$ Hz)。

(2) 化合物 3 的甲磺酰化反应:

在 50 ml 单口瓶中, 将化合物 3 (1.0 g, 1.63 mmol) 溶于 无水二氯甲烷 (20 ml) 中, 滴加甲磺酰氯 (0.185 g, 1.63 mmol) 和三乙胺 (0.164 g, 1.63 mmol), 常温搅拌 24 小时。倒入水中, 二氯甲烷萃取, 弃去水层。有机相用 MgSO_4 干燥, 旋干, 得到 1.01 g 白色固体化合物 4, 产率为 96.2 %, $\text{m.p.} > 250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 1.8$ (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 2.1 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.85 (t, 4 H, $\text{N}-\text{CH}_2-$, $J = 12$ Hz), 4.37 (t, 4 H, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $J = 7.1$ Hz), 4.7 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 6.30 (s, 1 H, Ph-H), 6.45 (s, 1 H, Ph-H), 7.2 (t, 4 H, Ph-H(cz), $J = 7.3$ Hz), 7.4 (d, 4 H, Ph-H(cz), $J = 8.0$ Hz), 7.48 (t×d, 4 H, Ph-H(cz), $J = 7.8$ Hz, $J = 1$ Hz), 8.2 (d, 4 H, Ph-H(cz), $J = 8$ Hz)。

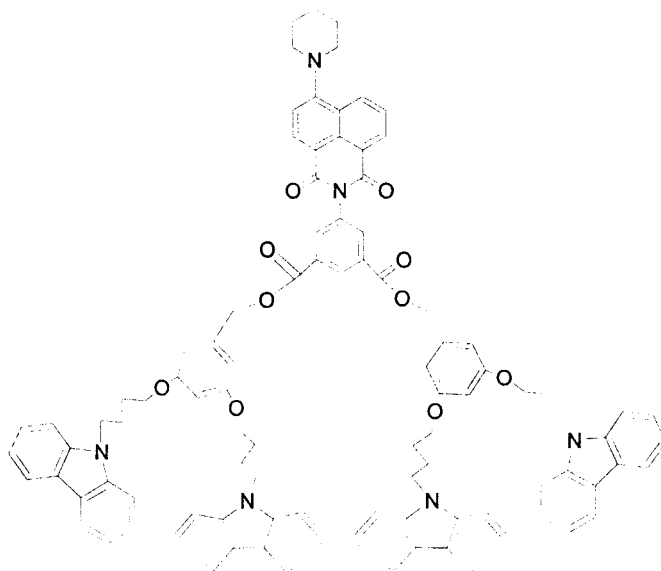
(3) 化合物 NPCZ1 的合成:

在 50 ml 单口瓶中加入化合物 NP1 (0.1g, 0.248 mmol) (其制备见实施例 1 中步骤 (1)), 化合物 4 (0.33g, 0.52 mmol), 碳酸钾(0.1 g, 0.72 mmol)和干燥的 DMF (10ml), 加热到 100°C, 搅拌 24 小时后, 停止加热, 冷却到常温。将反应液倒入 40 毫升水中, 有浅黄色固体析出, 过滤, 用大量水洗, 干燥, 然后用二氯甲烷过柱得 0.063g 浅黄色固体 (化合物 NPCZ1), 产率为 16.6%。m.p.>250°C。

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ =1.8(m, 8 H, -CH₂-), 2.1(m, 8 H, -CH₂-), 3.05(s, 6 H, N(CH₃)₂), 3.85(t, 8 H, N-CH₂-, J = 6.1 Hz), 4.37(t, 8 H, -CH₂-O, J = 6.5 Hz), 5.25(s, 4 H, -CH₂-O), 6.3(s, 2 H, Ph-H), 6.5(s, 4 H, Ph-H), 7.05(d, 1 H, naphthalene-H, J = 8.3 Hz), 7.2(t, 8 H, Ph-H(cz), J = 7.1 Hz), 7.38(d, 8 H, Ph-H(cz), J = 7.9 Hz), 7.42(t, 8 H, Ph-H(cz), J = 7.4 Hz), 7.6(t, 1 H, naphthalene-H, J = 7.9 Hz), 8.05(d, 8 H, Ph-H(cz), J = 7.6 Hz), 8.2(s, 2 H, Ph-H), 8.37(d, 1 H, naphthalene-H, J = 8.3 Hz), 8.42(d, 1nmH, naphthalene-H, J = 8.4 Hz), 8.5(d, 1 H, naphthalene-H, J = 7.1 Hz), 8.82(s, 1H, Ph-H)。

实施例 5

载流子传输功能团的树枝状大分子 (化合物 NPCZ2) 的合成



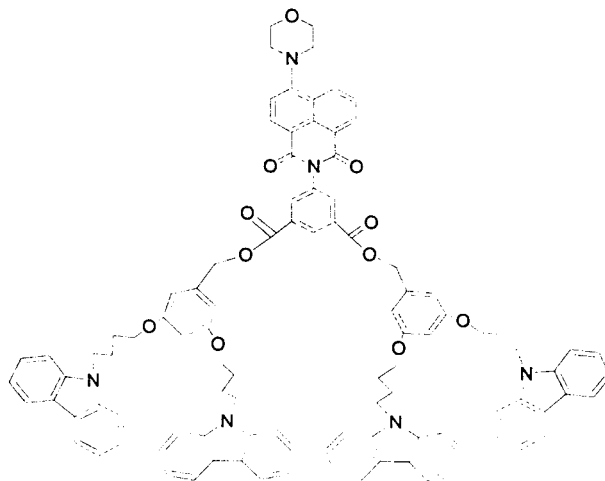
在 50 ml 单口瓶中加入化合物 NP2 (0.1g, 0.225 mmol), 化合物 4 (0.304g, 0.473 mmol), 碳酸钾 (0.1 g, 0.72 mmol)和干燥的 DMF (10ml), 加热到 100°C, 搅拌 24 小时后, 停止加热, 冷却到常温。将反应液倒入 40 毫升水中, 有浅黄色固体析出, 过滤, 用大量水洗, 干燥, 然后用二氯甲烷过柱得 0.072 g 浅黄色

固体（化合物 NPCZ2），产率为 20.2%。 m.p.>250℃。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ =1.65(m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 1.75(m, 8 H, $-\text{CH}_2$), 1.8(m, 4 H, $-\text{CH}_2$), 2.1(m, 8 H, $-\text{CH}_2$), 3.2(t, 4 H, N-CH_2), 3.85(t, 8 H, N-CH_2 , $J = 6.1$ Hz), 4.37(t, 8 H, $-\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.1$ Hz), 5.2(s, 4 H, $-\text{CH}_2\text{-O}$), 6.3(s, 2 H, Ph-H), 6.5(s, 4 H, Ph-H), 7.07(d, 1 H, naphthalene-H, $J = 8.2$ Hz), 7.17(t, 8 H, Ph-H(cz), $J = 7.3$ Hz), 7.38(d, 8 H, Ph-H(cz), $J = 8.0$ Hz), 7.42(t, 8 H, Ph-H(cz), $J = 7.6$ Hz), 7.6(t, 1 H, naphthalene-H, $J = 7.9$ Hz), 8.1(d, 8 H, Ph-H(cz), $J = 7.6$ Hz), 8.2(s, 2 H, Ph-H), 8.37(d, 1 H, naphthalene-H, $J = 8.0$ Hz), 8.42(d, 1 H, naphthalene-H, $J = 8.2$ Hz), 8.5(d, 1 H, naphthalene-H, $J = 7.1$ Hz), 8.82(s, 1 H, Ph-H)。

实施例 6

载流子传输功能团的树枝状大分子（化合物 NPCZ3）的合成



在 50 ml 单口瓶中加入化合物 NP3 (0.1g, 0.224 mmol)， 化合物 4 (0.31g, 0.473 mmol)， 碳酸钾 (0.1 g, 0.72 mmol)和干燥的 DMF (10ml)，加热到 100℃，搅拌 24 小时后，停止加热，冷却到常温。将反应液倒入 40 毫升水中，有浅黄色固体析出，过滤，用大量水洗，干燥，然后用二氯甲烷过柱得 0.079 g 浅黄色固体（化合物 NPCZ3），产率为 22.3%。 m.p.>250℃。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ =1.65(m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 1.7(m, 8 H, $-\text{CH}_2$), 1.95(m, 8 H, $-\text{CH}_2$), 3.2(t, 4 H, N-CH_2 , $J = 4.0$ Hz), 3.8(t, 8 H, N-CH_2 , $J = 6.0$ Hz), 3.94(t, 4 H, $-\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 4.2$ Hz), 4.25(t, 8 H, $-\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 2.1$ Hz), 6.3(s, 2 H, Ph-H), 6.4(s, 4 H, Ph-H), 7.05(d, 1 H, naphthalene-H, $J = 8.1$ Hz), 7.2(t, 8 H, Ph-H(cz), $J = 7.3$ Hz), 7.3 (d, 8 H, Ph-H(cz), $J = 8.0$ Hz), 7.38(t, 8 H, Ph-H(cz), $J = 7.5$ Hz), 7.55(t, 1 H,

naphthalene-H, $J = 7.9$ Hz), 7.98(d, 8 H, Ph-H(cz), $J = 7.7$ Hz), 8.12(s, 2 H, Ph-H), 8.33(d, 1 H, naphthalene-H, $J = 8.0$ Hz), 8.37(d, 1 H, naphthalene-H, $J = 8.2$ Hz), 8.45(d, 1 H, naphthalene-H $J = 7.1$ Hz.), 8.82(s, 1 H, Ph-H)。

实施例 7

所合成材料的光放大和光采集功能:

由图 1 和图 2 可以看到当化合物 NPCZ3 以咔唑的吸收峰来激发, 无论是以咔唑哪个吸收峰来激发, 咔唑的荧光由于能量传递给了荧光核萘酰亚胺, 几乎被完全猝灭, 只有一个很小的峰。而荧光核萘酰亚胺在 513 nm 处有很强的荧光峰。用咔唑的吸收峰来激发化合物 3+NP3 的甲酯, 则当以 330 nm 来激发时, 在 351 nm 和 366 nm 处有两个很强的咔唑荧光峰。这说明了能量发生了 95.9 % 的转移, 同样当以 345 nm 来激发时, 化合物 3 +NP3 的甲酯在 366 nm 处有一个很强的咔唑荧光峰。能量也发生了 95.9 % 的转移。这个能量转移效率是在相同浓度同一激发波长下通过化合物 NPCZ3 咔唑荧光峰的积分面积和化合物 3 咔唑荧光峰的积分面积比较得来的。用同种方法可以计算出以噁二唑的最大吸收 301 nm 来激发, 化合物 NPOXZ1 的能量转移效率为 64.8 %, 化合物 NPOXZ2 的能量转移效率为 65.5 %, 化合物 NPOXZ3 的能量转移效率为 76.7 %。化合物 NPCZ1 以 330 nm 激发, 能量转移效率为 94 %, 以 345 nm 激发, 能量转移效率为 94.5 %, 化合物 NPCZ2 以 330 nm 激发, 能量转移效率为 95.5 %, 以 345 nm 激发, 能量转移效率为 95.6 %。同时可以看到以咔唑的吸收峰 330 nm 来激发时, 化合物 NPCZ3 在 513 nm 处的荧光比化合物 NP3 的甲酯在 513 nm 处的荧光增加了 4.35 倍, 以咔唑的吸收峰 345 nm 来激发时, 化合物 NPCZ3 在 513nm 处的荧光比化合物 NP3 的甲酯在 513 nm 处的荧光增加了 4.2 倍。这是通过对相同浓度同一激发波长下通过化合物 13 荧光核荧光峰的积分面积和化合物 NP3 的甲酯的荧光峰的积分面积比较得来的。同样, 以噁二唑的最大吸收 298 nm 来激发, 化合物 NPOXZ1 在 514 nm 处荧光增强 12.5 倍, 化合物 NPOXZ2 在 521 nm 处荧光增强 17.9 倍, 化合物 NPOXZ3 在 513 nm 处荧光增强 20.6 倍。化合物 NPCZ1 以 330 nm 激发, 在 514 nm 处荧光增强 4.7 倍, 以 345 nm 激发, 在 514 nm 处荧光增强 4.8 倍。化合物 NPCZ2 以 330 nm 激发, 在 521 nm 处荧光增强 4.3 倍, 以 345 nm 激发, 在 521 nm 处荧光增强 4.8 倍。

实施例 8

以含载流子传输功能团的树枝状大分子化合物 NPCZ1 作为电致发光材料,研究了电致发光器件的性能,其结构如下:玻璃衬底 / ITO // PEDOT / NPCZ1 (35 nm) / NPCZ1 : PBD (1 : 0.3) (40 nm) // LiF (7 nm) / AlLi。器件制作程序如下:基质采用超声波洗净的 ITO 玻璃,其电阻为 $20 \Omega/\square$,器件的阴极 (0.28 cm^2) 是采用真空蒸镀法镀层 (真空度为 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$),发光层 NPCZ1 纯的和掺杂层是采用二氯甲烷为溶剂,浓度为 10 mg/ml 进行涂布成膜。其中 PBD 为 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-[1,3,4]噁二唑。器件的厚度用台阶仪 (Tenco Alpha-step 500) 测定,电致发光谱图是用 PTI QM1 荧光仪测定。最大发光波长为 518 nm ,呈黄绿光,是 1,8-萘酰亚胺功能团的特征发光,在驱动电压 15 V 下最大光亮度为 1800 cd/m^2 。器件在经过 48 小时后,发光亮度仍能维持在 100 cd/m^2 以上。

实施例 9

以 NPCZ1 作为单层电致发光材料,研究了典型夹心的单层电致发光器件的性能,其结构如下:玻璃衬底//ITO// NPCZ1 (90 nm)// LiF (7nm)/AlLi。器件制作程序及测试同实施例 8。在驱动电压为 20 V 时,其电致发光峰最大发光波长为 522 nm ,呈黄绿光是 NPCZ1 的 1,8-萘酰亚胺功能团的特征发光,发光亮度为达到 635 cd/m^2 ,电流密度为 250 mA/cm^2 。器件在经过 48 小时后,发光亮度仍能维持在 100 cd/m^2 以上。

实施例 10

以 NPCZ3 作为单层电致发光材料,研究了典型夹心的单层电致发光器件的性能,其结构如下:玻璃衬底//ITO// NPCZ3 (110 nm)// LiF (7nm)/AlLi。器件制作程序及测试类似实施例 8。在驱动电压为 20 V 时,其电致发光峰最大发光波长为 52 nm ,呈黄绿光是 NPCZ1 的 1,8-萘酰亚胺功能团的特征发光,发光亮度非常高,达到 270 cd/m^2 ,电流密度为 250 mA/cm^2 。器件在经过 48 小时后,发光亮度仍能维持在 100 cd/m^2 以上。

实施例 11

以 NPOXZ1 作为单层电致发光材料,研究了典型夹心的单层电致发光器件的性能,其结构如下:玻璃衬底//ITO// NPOXZ1 (100 nm)// LiF (7 nm)/AlLi。器件制作程序及测试类似实施例 8。在驱动电压为 20 V 时,其电致发光峰最大发光波长

为 520 nm，呈黄绿光是 NPOXZ1 的 1,8-萘酰亚胺功能团的特征发光，达到 780 cd/m^2 ，电流密度为 380 mA/cm^2 。器件在经过 48 小时后，发光亮度仍能维持在 100 cd/m^2 以上。

实施例 12

以 NPOXZ2 作为单层电致发光材料,研究了典型夹心的单层电致发光器件的性能，其结构如下：玻璃衬底//ITO// NPOXZ2 (100 nm)// LiF(7 nm)/AlLi。器件制作程序及测试类似实施例 8。在驱动电压为 15 V 时，其电致发光峰最大发光波长为 521 nm，呈黄绿光是 NPOXZ2 的 1,8-萘酰亚胺功能团的特征发光，达到 620 cd/m^2 ，电流密度为 360 mA/cm^2 。器件在经过 48 小时后，发光亮度仍能维持在 100 cd/m^2 以上。

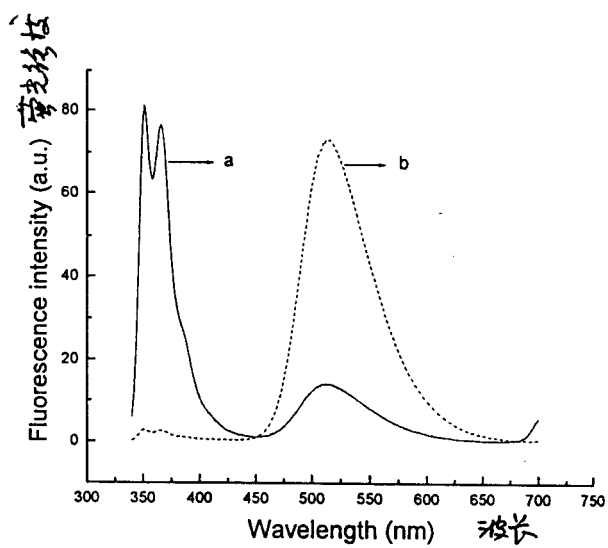


图 1

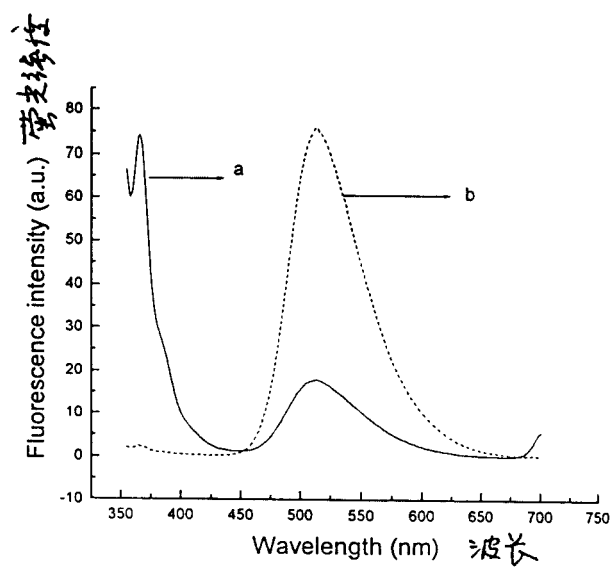


图 2

专利名称(译)	羧酰亚胺类树枝状大分子有机电致发光材料		
公开(公告)号	CN1240808C	公开(公告)日	2006-02-08
申请号	CN03151150.3	申请日	2003-09-23
[标]申请(专利权)人(译)	华东理工大学		
申请(专利权)人(译)	华东理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华东理工大学		
[标]发明人	朱为宏 杜葩 赵非 田禾 潘建峰		
发明人	朱为宏 杜葩 赵非 田禾 潘建峰		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K11/06 C09K2211/1048 C09B57/08		
其他公开文献	CN1526789A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及羧酰亚胺类树枝状大分子有机电致发光材料，其利用树枝化反应，在树枝(Dendron)上引入特定的功能单元，将多个具有特定功能团连接起来，形成功能化树枝状周边分子团簇，然后将它们分别与核心色素羧酰亚胺连接，合成新型周边树枝状功能化的有机发光材料。该类材料含有1,8-羧酰亚胺和载流子(咔唑或噻二唑)功能团，该类化合物可保证载流子的注入、复合到激子的产生都发生在分子内，简化器件的制作工艺。此外，本发明所述的有机电致发光材料其发光效率和抗结晶性均优于现有的有机小分子和聚合物的发光材料。

